

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-45140

⑬ Int. Cl.⁵

C 08 L 23/10

25/04

識別記号

LCH A

LCN B

LDS

庁内整理番号

7107-4 J

7107-4 J

9166-4 J ※

⑭ 公開 平成4年(1992)2月14日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 熱可塑性樹脂組成物

⑯ 特 願 平2-153422

⑰ 出 願 平2(1990)6月12日

⑱ 発 明 者 河 村 哲 也 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1-3-1 東燃株式会社総合研究所内

⑱ 発 明 者 藤 田 祐 二 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1-3-1 東燃株式会社総合研究所内

⑱ 発 明 者 横 山 公 一 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1-3-1 東燃株式会社総合研究所内

⑱ 発 明 者 横 溝 勝 行 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1-3-1 東燃株式会社総合研究所内

⑲ 出 願 人 東 燃 株 式 会 社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

⑳ 代 理 人 弁 理 士 高 石 橋 馬

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

熱可塑性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(a) ポリプロピレン系樹脂 5～95重量%と、

(b) ポリスチレン系樹脂 95～5重量%と、

前記(a)ポリプロピレン系樹脂と、(b)ポリスチレン系樹脂の合計100重量部に対して、

(c) エチレン・ブチレン共重合部分が5～95重量%で、かつ前記エチレン・ブチレン共重合部分のブチレン含量が40重量%以上であるスチレン-エチレン・ブチレン-スチレンブロック共重合体1～40重量部と

を含有することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はポリプロピレン系樹脂と、ポリスチレンとを含有する熱可塑性樹脂組成物に関し、特に

成形品の表面割離が抑制され、延性等の機械的強度が向上したポリプロピレン系樹脂と、ポリスチレン系樹脂とを含有する熱可塑性樹脂組成物に関する。

〔従来の技術〕

ポリプロピレン樹脂は、機械的強度、成形性、耐薬品性等に優れており、自動車の内外装部品、家電部品あるいはハウジングなど、様々な工業分野で広く使用されている。しかし、ポリプロピレンは、無極性分子であるので、二次加工性、特に固相状態での接着性、塗装性に難がある。このようなポリプロピレンの改良方法として、ポリプロピレンに接着性の良好なポリスチレン系樹脂をブレンドすることが行われているが、ポリプロピレンと、ポリスチレン系樹脂とは相溶性が良好でないため、物性の低下が著しいという問題がある。

そこで、ポリプロピレンと、ポリスチレン系樹脂との組成物にその相溶性を改善することを目的として、相溶化剤を添加してなる組成物が種々提案されている(特開昭64-87645号、特開平1-1745

50号)。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、上記いずれの組成物もポリプロピレン系樹脂と、ポリスチレン系樹脂との相溶化剤として、スチレン-非共役ジエンブロック共重合体等を含有するものであり、上記相溶化剤ではポリプロピレンとポリスチレンとを十分に相溶化するのが困難であるので、耐衝撃性、機械的強度および成形品の耐表面剥離性等が必ずしも充分でないという問題がある。

したがって本発明の目的は、耐衝撃性、機械的強度、成形加工性に優れているとともに、成形品の表面剥離が抑制されたポリプロピレン系樹脂/ポリスチレン系樹脂の熱可塑性樹脂組成物を提供することである。

(課題を解決するための手段)

上記課題に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、ポリプロピレン系樹脂と、ポリスチレン系樹脂との相溶化剤として、エチレン・ブチレン共重合部分におけるブチレンの割合が高いスチレン-エチ

レン・ブチレン-スチレンブロック共重合体を添加すると、得られる組成物の成形品の表面剥離が抑制され、優れた機械的物性を示すことを見出し、本発明に想到した。

すなわち、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、

(a)ポリプロピレン系樹脂 5~95重量%と、

(b)ポリスチレン系樹脂 95~5重量%と、

前記(a)ポリプロピレン系樹脂と、(b)ポリスチレン系樹脂の合計100重量部に対して、

(c)エチレン・ブチレン共重合部分が5~95重量%で、かつ前記エチレン・ブチレン共重合部分のブチレン含量が40重量%以上であるスチレン-エチレン・ブチレン-スチレンブロック共重合体1~40重量部と

を含有することとを特徴とする。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明において(a)ポリプロピレン系樹脂としては、プロピレンモノマーを主成分として重合した結晶性のポリマーであれば特に制限はなく、20重量%程度までエチレン、ブテン、4-メチルペンテ

ン-1等の他の α -オレフィンと共重合したのもでもよい。共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体のいずれでもよい。ポリプロピレンのメルトフローレート(MFR、230℃、2.16kg荷重)は5~60g/10分が好ましい。メルトフローレートが5g/10分未満であると、得られる熱可塑性樹脂組成物の成形性が悪くなり、また60g/10分を越えると耐衝撃性が低下するため好ましくない。

(b)ポリスチレン系樹脂としては、スチレンモノマーを単独重合させたもの、もしくは他のモノマーを5~50重量%程度共重合させたものが挙げられる。共重合用のモノマーとしては、 α -メチルスチレン、アクリロニトリル、無水マレイン酸、メチルメタクリレート等が挙げられる。また、これにポリブタジエン等のゴム成分を10~30重量%程度配合して強化したハイインパクトポリスチレンも用いることができる。上記ポリスチレン系樹脂のメルトインデックス(MI:190℃、2.16kg荷重)は0.5~20g/10分程度が好ましい。

上述したような(a)ポリプロピレン系樹脂と、(b)

ポリスチレン系樹脂の配合割合は、(a)+(b)を100重量%として(a)が5~98重量%、好ましくは20~95重量%であり、(b)が95~2重量%、好ましくは80~5重量%である。(a)ポリプロピレン系樹脂が5重量%未満では(b)が95重量%を超えると)、ポリプロピレンの特性である機械的強度、成形性、耐薬品性等が低下し、また(a)ポリプロピレン系樹脂が98重量%を超えると(b)が2重量%未満では)、ポリスチレン系樹脂の弾性強度の改善の効果が十分でない。

本発明において(c)スチレン-エチレン・ブチレン-スチレンブロック共重合体とは、スチレン部分とエチレン・ブチレン共重合部分とがブロック状になっている共重合体であり、下記一般式(I)により表されるものである。

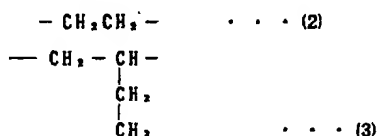


(式中、Sはポリスチレン部分を、EBはエチレン・ブチレン共重合部分をそれぞれ表し、nは1~20の整数である。)

上記スチレン-エチレン・ブチレン-スチレン

ブロック共重合体としては、3ブロックタイプのもの ($n=1$ の場合)、マルチブロックタイプのも ($n=2\sim 20$ の場合) が挙げられるが、本発明においてはいずれのものも用いることができる。

またエチレン・ブチレン共重合部分はそれぞれ下記一般式(2)と(3)で表されるエチレン部分とブチレン部分とがランダムに共重合した部分である。



上記繰り返し単位は、例えば下記一般式(4)、(5)：



で表されるマイクロ構造を有するブタジエンから誘導される単位を水添することにより得られるものである。

上述したようなエチレン・ブチレン共重合部分

におけるブチレン部分の割合は、40重量%以上、好ましくは50重量%以上である。ブチレン部分の割合が40重量%未満では、耐衝撃性、耐表面剝離性等の向上の効果が充分でない。

なお、スチレンーエチレン・ブチレンーすチレンブロック共重合体は、一般には後述するようにスチレンーブタジエンーすチレンブロック共重合体を水添することにより得ることができるものである。したがってエチレン・ブチレン共重合部分(EB)におけるエチレン部分と、ブチレン部分との比率は、水添前のスチレンーブタジエンーすチレンブロック共重合体のポリブタジエン部分のマイクロ構造の1,4結合と1,2結合(上記一般式(4)、(5)で表される。)の比率により決定される値である。エチレン・ブチレン共重合部分(EB)におけるブチレン部分の割合は通常40重量%未満であり、本発明においてはその割合の高い40重量%以上のものを用いている。

上記スチレンーエチレン・ブチレンーすチレンブロック共重合体のスチレン/ (エチレン・ブチ

レン)の重量比は5/95~95/5であり、好ましくは20/80~80/20である。スチレン/ (エチレン・ブチレン)の重量比が5/95未満であると強度が不足であり、95/5を超えると脆性的となり好ましくない。

またスチレンーエチレン・ブチレンーすチレンブロック共重合体の重量平均分子量は通常3万~15万であり、特に6万~10万が好ましい。

なおスチレン部分はスチレンのみからなるものに限らず、メチルスチレン等の置換スチレンからなるものでもよい。

このようなスチレンーエチレン・ブチレンーすチレンブロック共重合体は米国特許第3,585,942号及び第4,188,432号に記載の方法により製造することができる。すなわち、スチレンーブタジエンーすチレンブロック共重合体を、コバルト又はニッケルのアルコキシドをアルキルアルミニウム化合物で還元してなる触媒の存在下に、25~175℃の温度で水添することにより、ブタジエン部分だけ選択的に水添され、エチレン・ブチレンー1共

重合体に相当する構造となる。ただし、ブチレンの割合を本発明のように高いものとするためには、上記製造工程において、1,2結合含有率の高いブタジエンを用い、極性溶媒中でスチレンーブタジエンーすチレンブロック共重合体を製造した後、水添を行えばよい。

なお本発明においてはスチレンーエチレン・ブチレンーすチレンブロック共重合体は、上記方法に限らずいかなる方法により製造したものでも使用可能である。

上記(c)スチレンーエチレン・ブチレンーすチレンブロック共重合体の添加量は、(a)ポリプロピレン系樹脂と(b)ポリスチレン系樹脂の合計量100重量部に対して1~40重量部である。スチレンーエチレン・ブチレンーすチレンブロック共重合体の添加量が1重量部未満では、その添加による耐衝撃性及び、耐表面剝離性等の向上効果が充分でなく、また40重量部を超えると、流動性や剛性が低下する。好ましいスチレンーエチレン・ブチレンーすチレンブロック共重合体の添加量は5~30重

量部である。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、基本的には上記各成分からなるが、成形品の剛性の向上を目的として、無機質充填材を添加することができる。無機質充填剤としては、タルク、炭酸カルシウム、亜硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、カオリン、酸化チタン、酸化亜鉛、アルミナ等を用いることができ、特にタルク、炭酸カルシウムが好ましい。

またその粒子径は $3\mu\text{m}$ 以下が好ましい。無機質充填剤の粒子径が $3\mu\text{m}$ を越えると、剛性等の改良の効果が充分でなく、耐衝撃性が低下するため好ましくない。

無機質充填材の配合量は熱可塑性樹脂組成物100重量部に対して10~100重量部が好ましく、特に15~40重量部が好ましい。

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、さらにその改質を目的として他の添加剤、例えばガラス繊維、カーボン繊維等のような強化材、熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、難燃剤、可塑剤、帯電防止剤、離型剤、発泡剤等を添加することができる。

溶化が著しく促進されている。

(作 用)

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、ポリプロピレン系樹脂と、ポリスチレン系樹脂と、通常より高いブチレン含有率のスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体とからなるので、その成形品の表面剥離が抑制されているとともに、優れた機械的物性を有する。

このような効果が得られる理由は必ずしも明らかでないが、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体の添加により、ポリスチレンの分散粒径を $1\mu\text{m}$ 以下とすることができるとともに、ブチレンの割合の高いスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体中を用いることにより、ポリプロピレンとポリスチレンの界面での親和性を向上させることができるためであると考えられる。

(実施例)

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明する。

上述したような本発明の熱可塑性樹脂組成物は、上記各成分を一軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、混練ロール、ブラベンダー、ニーダー等の混練機又はヘンシェルミキサー等の混合機を用いて、 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $230\sim 280^{\circ}\text{C}$ で加熱熔融状態で混練することによって得ることができる。

このようにして得られる本発明の熱可塑性樹脂組成物においては、ポリスチレン系樹脂の分散粒径は $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以下である。

さらに、ポリスチレン系樹脂の分散粒子の表面(ポリプロピレンとの界面)には厚さ $0.01\sim 0.1\mu\text{m}$ 程度にスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体が存在している。

しかも本発明において用いるスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体は、そのエチレン-ブチレン共重合部分のブチレンの割合が高いものであるので、ポリプロピレンとの親和性の良好なものとなっている。このため、ポリプロピレン系樹脂と、ポリスチレン系樹脂との相

なお、各実施例及び比較例の原料用樹脂としては、以下のものを用いた。

[1] ポリプロピレン系樹脂

HPP: プロピレンホモポリマー (メルトフローレート (MFR、 230°C 、 2.16kg 荷重) $8.5\text{g}/10\text{分}$)

BPP: プロピレン-エチレンブロック共重合体 (MFR(230°C 、 2.16kg 荷重) $7.5\text{g}/10\text{分}$ 、エチレン含有量7重量%)

[2] ポリスチレン系樹脂

PS: (MFR(200°C 、 5kg 荷重) $7.5\text{g}/10\text{分}$)

HIPS: (MFR(200°C 、 5kg 荷重) $2\text{g}/10\text{分}$)

[3] スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体

SEBS-1: (重量平均分子量 7.9×10^4 、ポリスチレン含有量34重量%、エチレン-ブチレン共重合部分におけるブチレンの割合55重量%)

SEBS-2: (重量平均分子量 7.2×10^4 、ポリスチレン含有量33重量%、エチレン-ブ

チレン共重合部分におけるブチレンの割合60重量%)

SEBS-3: (重量平均分子量 7.8×10^4 、ポリスチレン含有量32重量%、エチレン・ブチレン共重合部分におけるブチレンの割合33重量%)

SEBS-4: (重量平均分子量 1.0×10^4 、ポリスチレン含有量31重量%、エチレン・ブチレン共重合部分におけるブチレンの割合35重量%)

実施例1～8及び比較例1～4

ポリプロピレン、ポリスチレン、スチレン-エチレン・ブチレン-スチレンブロック共重合体の各樹脂のペレットを第1表に示す割合でヘンシェルミキサーで常温にて混合した後、45mmφの二軸混練機を用い250℃、200rpmにて混練を行い、吐出物を水中で急冷して熱可塑性樹脂組成物のペレットを得た。

得られた各熱可塑性樹脂組成物に対して、メルトフローレート、耐表面剥離性、破断点伸度、ア

イズット衝撃強度、及び曲げ弾性率を測定した。

結果を第1表にあわせて示す。

例 No			第 1 表							
			1	2	3	4	5	6	7	8
組 成 (重 量 部)	ポリプロピレン 系樹脂	H P P	80	80	80	80	90	70	—	80
		B P P	—	—	—	—	—	—	80	—
	ポリスチレン 系樹脂	P S	20	20	20	20	10	30	20	—
		H I P S	—	—	—	—	—	—	—	20
	SEBS-1		5	3	10	—	5	5	5	5
	SEBS-2		—	—	—	5	—	—	—	—
	SEBS-3		—	—	—	—	—	—	—	—
	SEBS-4		—	—	—	—	—	—	—	—
物 性	MFR (g/10分) ⁽¹⁾		17	18	15	18	19	21	18	16
	耐表面剥離性(X/100) ⁽²⁾		90/100	80/100	99/100	100/100	95/100	80/100	90/100	90/100
	破断点伸度(%) ⁽³⁾		51	21	75	72	60	35	45	50
	アイゾット衝撃強度(kgf/cm ²) ⁽⁴⁾		3.4	2.6	4.5	3.4	3.5	3.0	5.1	7.0
	曲げ弾性率(kgf/cm ²) ⁽⁵⁾		13400	15300	12500	14400	13000	16300	12900	12500

例	比	割 合			
		1	2	3	4
ポリプロピレン	80	80	80	80	80
系樹脂	—	—	—	—	—
ポリスチレン	20	20	20	20	20
系樹脂	—	—	—	—	—
SEBS-1	—	—	—	—	—
SEBS-2	—	—	—	—	—
SEBS-3	—	—	—	5	—
SEBS-4	—	—	—	—	5
MFR (g/10分) ⁽¹⁾	20	20	8	15	19
耐表面剝離性(X/100) ⁽²⁾	0/100	0/100	0/100	30/100	0/100
破断点伸度(%) ⁽³⁾	5	10	10	16	12
アイゾット衝撃強度(kgf/cm ²) ⁽⁴⁾	1.5	1.8	1.8	3.5	1.8
曲げ弾性率(kgf/cm ²) ⁽⁵⁾	15500	14400	13200	15000	15000

重合体中のエチレン・ブチレン共重合部分におけるブチレンの割合の低い比較例3、4の熱可塑性樹脂組成物は耐表面剝離性が悪く、破断点伸度、耐衝撃性の値が実施例と比較して劣るものであった。

(発明の効果)

以上に詳述したように本発明の熱可塑性樹脂組成物は、ポリプロピレン系樹脂と、ポリスチレン系樹脂と、特定のスチレンーエチレン・ブチレンースチレンブロック共重合体とからなるため、良好な機械的強度、耐衝撃性及び耐表面剝離性を有する。

このような本発明の熱可塑性樹脂組成物はエンジニアリングプラスチック材料として、特に自動車や家庭電気製品の部品に使用することができる。

出 願 人 東 燃 株 式 会 社
代 理 人 弁 理 士 高 石 橋 馬

(1)メルトフローレート：JIS K6758 に準拠し、230℃、2.16kg荷重にて測定。

(2)耐表面剝離性：成形品(70mm×120mm×3mmの射出物)の表面にカミソリを用いて1mm×1mmのマスを100個つけ、マス目にセロテープ(ニチバン製)を付着した後、はぎ取った。100個のマスのうち、セロテープに付着せず成形品表面に残った数を数えた。

(3)破断点伸度：JIS K7113 により測定。

(4)アイゾット衝撃強度：JIS K7110 に準拠し、23℃において測定。

(5)曲げ弾性率：JIS K7203 により測定。

第1表から明らかなように、実施例1～8の熱可塑性樹脂組成物は、耐表面剝離性、破断点伸度、耐衝撃性、曲げ弾性率のすべてが良好であった。これに対し、ポリプロピレンとポリスチレンの2成分系の組成物である比較例1、2の熱可塑性樹脂組成物は、耐表面剝離性が著しく悪く、しかも破断点伸度、耐衝撃性の値も悪かった。またスチレンーエチレン・ブチレンースチレンブロック共

第1頁の続き

⑨Int. Cl.⁵

C 08 L 25/04
53/02

識別記号

L D X
L L Y

庁内整理番号

9166-4 J
7142-4 J

⑫発 明 者 土 岐 重 之 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1-3-1 東燃株式会社総合研究所内